

杨卓鸿, 李朋松, 楚状状, 等. 植物油基紫外光固化材料研究进展 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1): 1-12.
YANG Zhuohong, LI Pengsong, CHU Zhuangzhuang, et al. Research progress of vegetable oil-based UV curable materials[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(1): 1-12.



植物油基紫外光固化材料研究进展

杨卓鸿, 李朋松, 楚状状, 袁 腾, 胡 洋

(生物基材料与能源教育部重点实验室/农业农村部现代农业材料重点实验室/
华南农业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510642)

摘要: 全球性化石资源的过度消耗及环境污染问题的日益加剧, 严重制约了石油基合成高分子材料产业的发展。以可再生植物油为原料, 结合绿色高效的紫外光固化技术, 构建植物油基紫外光固化材料“双绿色”应用体系, 可望有效替代石油基合成高分子材料, 推动植物油在光固化领域的高值化发展。本文综述了近年来植物油基紫外光固化材料的研究进展, 介绍了植物油结构与紫外光固化技术之间的联系, 重点论述了大豆油、桐油、蓖麻油和亚麻油等典型植物油基紫外光固化材料的研究现状, 分析了影响植物油基紫外光固化材料进一步发展的制约因素, 并提出了该类材料未来的应用前景。

关键词: 植物油; 紫外光固化技术; 大豆油; 桐油; 蓖麻油; 亚麻油

中图分类号: S565; TQ63

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2022)01-0001-12

Research progress of vegetable oil-based UV curable materials

YANG Zhuohong, LI Pengsong, CHU Zhuangzhuang, YUAN Teng, HU Yang

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education/Key Laboratory for Modern
Agricultural Materials of Ministry of Agriculture and Rural Affairs/College of Materials and Energy,
South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Excessive consumption of global fossil resource and growing problem of environmental pollution have seriously hindered the development of petroleum-based synthetic polymer materials. Using renewable vegetable oil as raw material and combining with efficient green ultraviolet (UV) curable technology, the “Dual-Green” system of vegetable oil-based UV curable materials was constructed, which was expected to replace effectively petroleum-based synthetic polymer materials and promote the high-value development of vegetable oil in the UV-curable field. In this paper, we reviewed the research progress of vegetable oil-based UV curable materials in recent years, briefly introduced the relationship between the structure of vegetable oil and UV curable technology, focused on the research status of representative vegetable oil-based UV curable materials such as soybean oil, Tung oil, castor oil, linseed oil, and so on. The factors affecting the further development of vegetable oil-based UV curable materials were analyzed, and the application prospects were put forward for these materials in the future.

收稿日期: 2021-08-29 网络首发时间: 2021-10-21 17:22:32

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20211021.1313.002.html>

作者简介: 杨卓鸿, 教授, 博士, 主要从事生物基功能高分子材料研究, E-mail: yangzhuohong@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51673075, 21808070, 22178138); 广东省自然科学基金重点项目 (2020B1515120099); 广东省科技计划 (2020A0505100051); 广东省教育厅项目 (2020ZDZX2065); 广东省自然资源厅省级促进经济高质量发展 (海洋经济发展) 海洋六大产业专项 (202147)

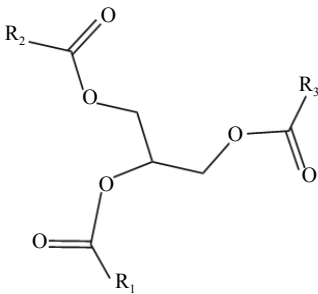
Key words: Vegetable oil; UV curable technology; Soybean oil; Tung oil; Castor oil; Linseed oil

随着全球化石资源过度消耗和人们对环保意识的提升,以及全球生物质资源利用效率低下衍生的环境污染等问题,转变生物质利用思路迫在眉睫,尤其是在我国制定了“碳达峰、碳中和”双碳政策后,利用可再生资源替代化石资源制备新型生物质材料已是大势所趋。我国植物油脂资源非常丰富^[1],并且具有价格低廉、可生物降解、性能可调控等优势,是一种理想的可再生生物质资源。但我国对植物油脂综合利用率较低,高附加值产品较少。因此,结合植物油结构特征,研究植物油基新产品和新技术,使其性能媲美甚至超过石油基材料,可望在新材料、新能源和精细化工等领域取代石油基材料^[2-3]。

1 植物油基紫外光固化材料研究背景

植物油主要由甘油和不饱和脂肪酸酯化构成,其组成取决于脂肪酸类型和生长的气候条件,分子通式如图 1 所示。表 1 列出了植物油中主要存在的脂肪酸,一些脂肪酸含有高活性基团,如蓖麻油含有羟基,桐油和亚麻油含有活泼共轭双键体系。植物油中不含端双键,较大的空间位阻导致其中的双键聚合活性一般较低,难以直接通过聚合应用于聚合物领域。脂肪酸链的不饱和程度可以由碘值(IV)来表示,根据碘值的大小将植物油分为干性油(IV>130)、半干性油(90<IV<130)和非干性油(IV<90),其中,干性油在光照或加热条件下,不饱和双键可以与空气中氧气交联固化成膜。

紫外光固化技术是一种在紫外光引发下有机小分子物质发生反应并聚合成高分子材料的新型绿色环保技术^[4],因其具有高效 (Efficient)、实用 (Enabling)、经济 (Economical)、节能 (Energy saving)、环保 (Environmental friendly) 等“5E”优势,被誉为面向 21 世纪绿色工业的新技术,已广泛应用于印刷、包装、通信和建材等行业。紫外光固化材料通常由具有不饱和双键的活性稀释剂及低聚物、光引发剂和添加剂通过光固化反应形成。基于植物油结构特点,植物油在光固化材料领域具有很好的应用潜力,首先,植物油分子结构上的双键理论上可以直接紫外光固化或者转化为环氧基固化;其次,可以利用植物油结构中的双键、羟基、酯基等活性基团,通过化学改性,将其转化为高活性的光固化单体或预聚物^[5]。一些典型改性手段如图 2 所示,包括甘油三酯的甘油水解、酰胺化和酯交换等



R₁、R₂、R₃ 表示脂肪酸链
R₁, R₂ and R₃ represent fatty acid chains

图 1 甘油三酯结构
Fig. 1 The structure of triglyceride

表 1 植物油中主要存在的脂肪酸
Table 1 Main fatty acids found in vegetable oils

脂肪酸 Fatty acid	分子式 Molecular formula	结构式 Structural formula
棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
硬脂酸 Stearic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
油酸 Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
蓖麻油酸 Ricinoleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	
亚油酸 Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	
亚麻酸 Linolenic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	
桐酸 Eleostearic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	

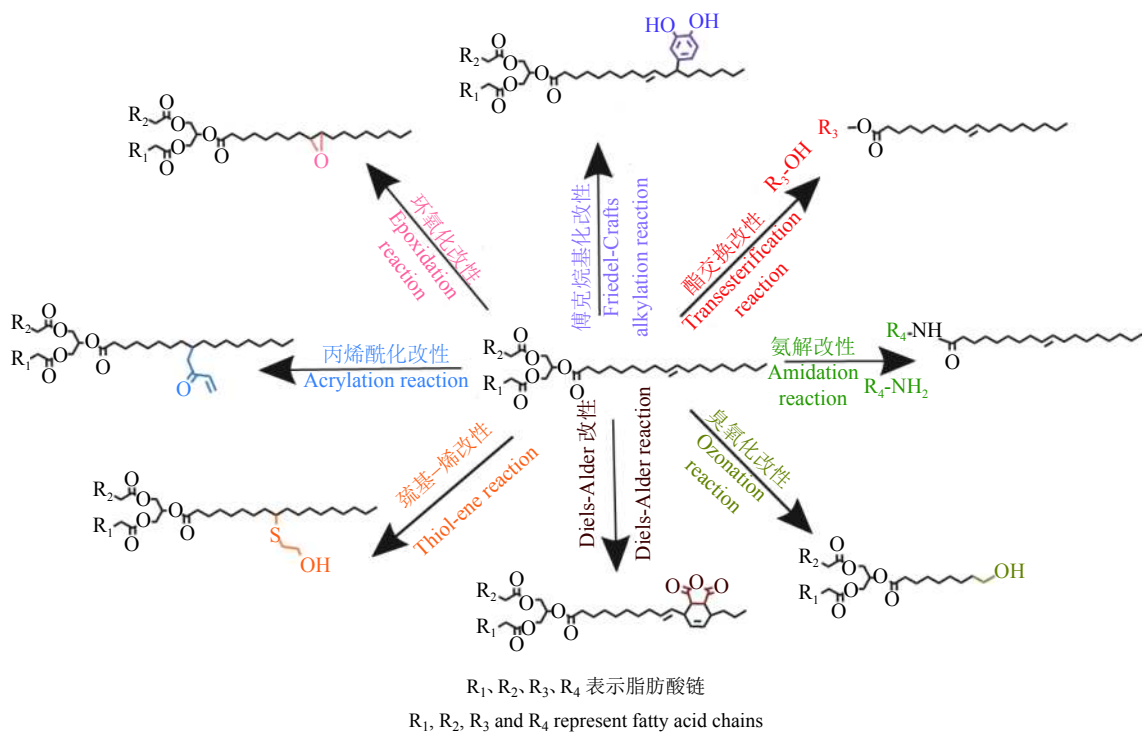


图 2 植物油常见的化学改性方法

Fig. 2 Common chemical modification methods of vegetable oils

反应, 不饱和双键的环氧化、马来酰化、丙烯酰化、乙烯酰化、卤化氢等改性手段。因此, 将植物油和紫外光固化技术结合, 构建植物油基紫外光固化材料“双绿色”应用体系, 不仅可以拓展植物油应用领域, 同时可以大幅减少石化资源的使用, 助力高分子材料行业绿色转型^[6]。近年来围绕植物油基紫外光固化材料研究, 华南农业大学研究团队^[7-9]开展了持续、深入的工作, 取得了一批原创性研究成果, 其中, 大豆油、桐油、蓖麻油及亚麻油等作为含非共轭高度不饱和植物油、含共轭双键高度不饱和和干性植物油、含羟基植物油、含共轭双键低度不饱和植物油的典型代表, 其研究成果最为显著且具有代表性。

2 植物油基紫外光固化材料研究

2.1 大豆油

大豆油是一种最主要的植物油, 其主要的脂肪酸组成包括 50%~55% 的亚油酸、22%~25% 的油酸、10%~12% 的棕榈酸和 7%~9% 的亚麻酸等, 属于含非共轭高度不饱和植物油, 其结构如图 3 所示。每个大豆油分子链上平均含有 4.5 个不饱和双键, 且多为非共轭不饱和双键, 反应活性较低, 不能作为原材料直接用于紫外光反应聚合, 但是由于其具有不饱和双键及酯键, 可以对其进行结构改造, 从而制备出具有更高反应活性的单体或树脂, 目前主要的改性方法有环氧化开环改性、巯基-烯改性和醇解改性等。

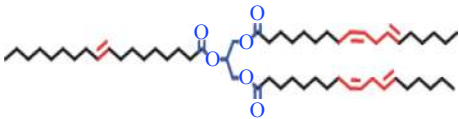


图 3 大豆油的结构式
Fig. 3 The structure of soybean oil

2.1.1 大豆油环氧化开环改性 环氧化大豆油 (Epoxidized soybean oil, ESO) 是一种已经工业化产品, 作为增塑剂得到广泛应用, 并且其环氧基团理论上也可以发生阳离子光固化反应直接用于光固化材料。ESO 制备方法主要包括以下几种: 过氧甲酸/乙酸氧化法^[10]、离子交换树脂催化法^[11]、硫酸铝催化法^[12]以及相转移催化法^[13], 其中, 最常用的是过氧甲酸/乙酸氧化法。如赵梦婷^[14]采用过氧甲酸氧化法制备了 ESO, 再利用丙烯酸开环 ESO, 得到可紫外光固化的环氧大豆油丙烯酸酯 (Epoxidized soybean oil acrylate, ESOA), 通过单一控制变量法探究了环氧基与丙烯酸摩尔比、反应温度、反应时间、催化剂以及阻聚剂用量等参数对丙烯酸与 ESO 反应的酸值变化以及相应酯化率的影响, 酯化产率最高可达 85%。其反应机理是: 首先, 催化剂与 ESO 的环氧基结合, 使环氧基上的碳原子呈正电性; 然后, 丙烯酸羧基与环氧基发生加成反应。ESOA 黏度低、刺激性小, 是最常见的商业化大豆油基低聚物, 已广泛应用于紫外光固化涂料、油墨和胶黏剂等行业。

由于 ESOA 结构中没有刚性基团和硬段结构, 并且固化交联密度不高, 其性能很难达到高品质光固化材料的应用要求, 因此, 将 ESO 开环得到大豆油基多元醇, 然后制备含有氨基甲酸酯硬段的大豆油基聚氨酯丙烯酸树脂, 是一种更为有效的改性手段。常见的开环方法有质子酸开环法^[15]、醇类开环法^[16] 和醇胺开环法^[17] 等。丁照洋^[18] 以醋酸和不同环氧值的 ESO 为原料制备出大豆油基多元醇, 将其与丙烯酸羟乙酯单封端的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 反应, 得到大豆油基聚氨酯丙烯酸酯树脂; 研究表明随着 ESO 官能度的增加, 所制备的紫外光固化膜凝胶含量和铅笔硬度逐渐增加, 环氧值为 4 的大豆油固化膜拉伸强度最高达到 29.34 MPa, 能够作为高硬度的紫外光固化涂料, 且具有优异的断裂伸长率 (5.49%) 和疏水性。

基于 ESO 的制备工艺简单、性价比高以及开环化大豆油材料的性能优异等特点, ESO 作为增塑剂的产业化^[19] 以及上下游相关产业的带动, 使得开发产业化大豆油基紫外光固化材料相较于其他植物油更有优势, 且相关研究和应用相互良性促进, 可

望得到更广泛的推广应用。

2.1.2 大豆油巯基-烯改性 巯基-烯光点击反应活性高、条件简单, 已用于多种材料的制备。在紫外光照射下, 巯基与光引发剂作用生成巯基自由基, 进攻不饱和碳碳进行自由基加成。大豆油上丰富的碳碳双键, 可以与含有不同活性基团的巯基化合物反应, 实现大豆油侧链官能化。Feng 等^[20] 以大豆油和巯基乙醇为研究对象, 考察了光引发剂、反应时间、硫醇与碳碳双键的摩尔比、汞灯功率等反应参数对大豆油基多元醇结构的影响, 制备得到 KOH 质量分数高达 199 mg/g 的多元醇, 并探讨了巯基-烯光点击反应的机理 (图 4); 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (PI-1173) 和异丙基硫杂蒽 (ITX) 是 2 种常用的自由基型光引发剂, PI-1173 吸收光能后裂解产生苯甲酰自由基和羟基异丙基自由基, 引发聚合交联, 而 ITX 吸收光能后激发三线态必须与助引发剂叔胺配合、发生电子转移才能形成自由基, 引发聚合交联; 研究结果表明引发过程中, 每个 PI-1173 分子在紫外光下产生 2 个自由基, 然后转移到硫醇上形成 2 个硫自由基。

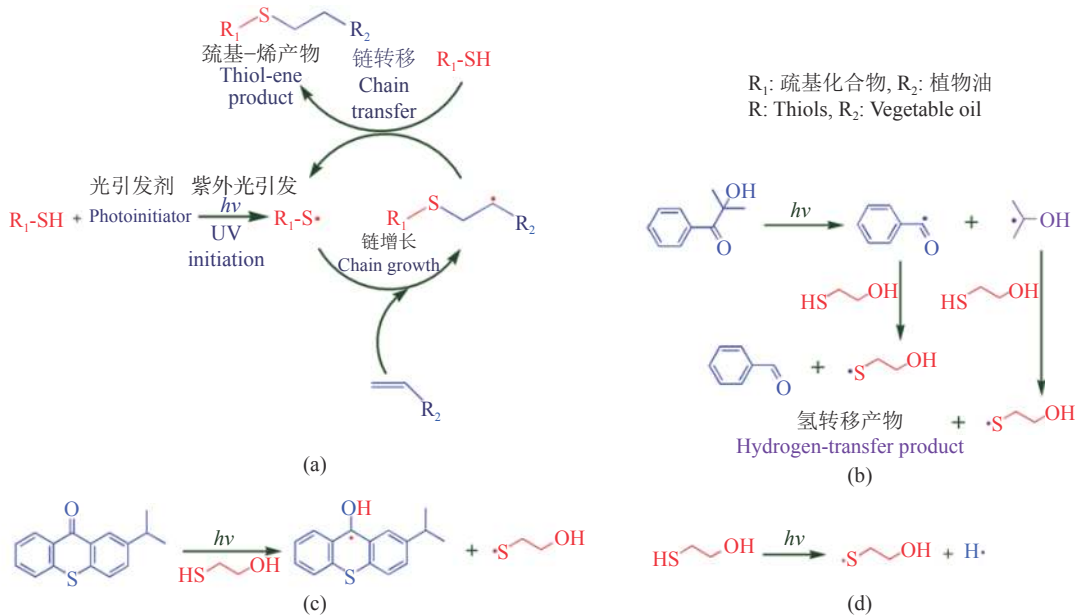


图 4 巯基-烯光点击反应的机理图 (a) 以及在加入 PI-1173(b)、ITX(c) 和不使用光引发剂 (d) 的条件下引发产生的硫自由基^[20]

Fig. 4 The mechanism of thiol-ene photo-click reaction (a) and the formation of thiyl radicals initiated with PI-1173 (b), ITX (c), and without a photoinitiator (d)^[20]

通过巯基-烯点击反应, 也可以进一步构建大豆油基光固化树脂。He 等^[21] 以甲基化大豆油和巯基乙酸为原料, 通过巯基-烯反应实现大豆油的快速高效侧链官能化, 获得大豆油基多元酸; 与丙烯酸羟丙酯酯化合成固化速率优异的大豆油基多官能预聚物, 可用于紫外光固化涂料。巯基-烯点击反应路线如图 5 所示, 研究发现, 只有反马氏自由基加

成能发生大豆油基侧链官能化, 在辐照度为 20 mW/cm² 的光照射 16.7 min 后, 大豆油内双键官能化几乎达 100%; 大豆油基多元酸与丙烯酸羟丙酯在 N,N'-二环己基碳二亚胺 (DCC) 的催化下, 酯化合成多官能丙烯酸酯, 采用 PI-1173(质量分数为 2%)光引发剂紫外光照 20 s 丙烯酸酯双键转化率可达 85%, 聚合速率接近石油基活性稀释剂 1,6-己二醇二丙烯酸

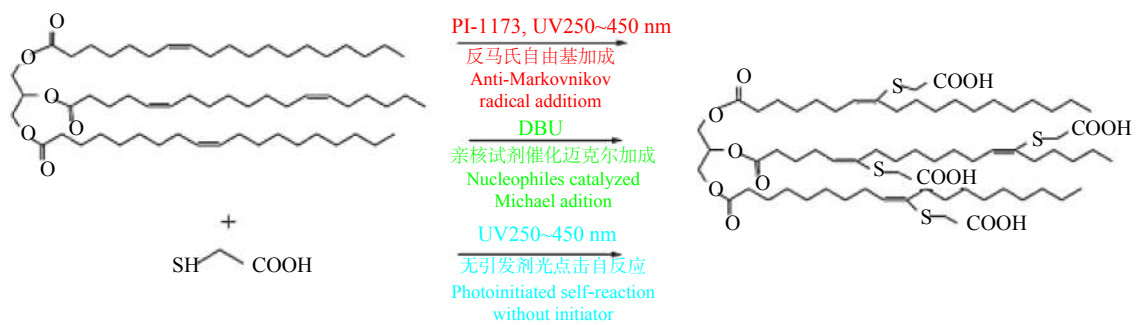


图 5 巯基-烯点击反应路线^[21]

Fig. 5 Routes of thiol-ene click reaction

酯 (HDDA)。虽然巯基-烯点击反应具有反应时间短、产率高、选择性强等优点,但是巯基化合物气味重、价格昂贵等问题限制了其应用。

2.1.3 大豆油醇解改性 醇解法制备大豆油基多元醇是利用多官能度的小分子醇对大豆油分子的酯键进行亲核取代,从而引入羟基。醇解反应对反应温度要求较高,随着反应过程中部分产物的生成,一定程度上将引导整个反应体系朝着正反应方向进行,发生导向型醇解反应。丁照洋^[18]利用甘油对大豆油的醇解反应得到大豆油基高级脂肪酸酯多元醇,并研究了反应物物质的量比、反应时间以及反应温度等因素对产物产率的影响。醇解反应得到 KOH 质量分数为 210 mg/g 的多元醇;与甲苯-2,4-二异氰酸酯酯化合成预聚物后接枝丙烯酸羟乙酯封端,得到大豆油基聚氨酯丙烯酸酯,加入光引发剂 Irg184 和活性稀释剂 HDDA 紫外光固化后,具有良好的拉伸强度 (14.06 MPa) 和较高的断裂伸长率 (29.22%),铅笔硬度高达 5 H,可用作高硬度涂料。

2.2 桐油

桐油又被称为“中国木油”,是从油桐树的果实里榨出来的天然植物油,结构如图 6 所示。其主要成分包括桐油酸三甘油酯 (80%~85%)、亚油酸三甘油酯 (8%~10%) 和部分饱和脂肪酸 (6%~7%) 等,是一种含共轭双键高度不饱和和干性植物油。据史料记载,古人使用桐油作为保护涂料已有上千年的历史。我国是世界上最大的桐油生产国,占世界桐油

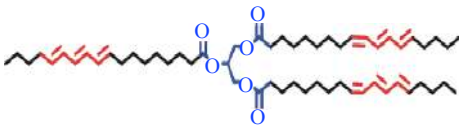


图 6 桐油的结构式
Fig. 6 The structure of Tung oil

产量的 80%,丰富的桐油资源为我国开发利用桐油基材料提供了巨大的优势。

桐油有生熟之分,桐油果经机械压榨后加工提炼得到生桐油,外观呈淡黄色,干燥速度比较缓慢,而且干燥后漆膜的透明性和黏性也比较差,一般不能直接做工业油漆使用,生桐油漆膜的抗老化性能非常强。生桐油通过一定温度熬制后成为熟桐油,熟桐油的稳定性和成膜效果比生桐油好,干燥后的油膜既有一定的硬度、又有很好的弹性和延展性,并且漆膜具有耐酸、耐碱、防锈、防腐等特性。桐油在传统热固化材料中研究较为广泛^[22],但在紫外光固化材料中研究较少^[23],相较于其他植物油,桐油含有高活性的共轭双键,具有直接光固化的结构基础,易对其进行改性。桐油常见的化学改性有 Diels-Alder 反应、傅克烷基化反应、酯交换和酰胺化等反应。

2.2.1 桐油紫外光固化 Huang 等^[24]以桐油为研究对象,通过测定在不同条件下反应的过氧化值、红外光谱和核磁共振谱等来监测桐油的光固化反应过程 (图 7),结果表明,桐油的光固化反应机理主要包括氧化聚合和自由基聚合,但自由基聚合程度较小。自由基光引发剂 PI-1173 能明显促进桐油的氧

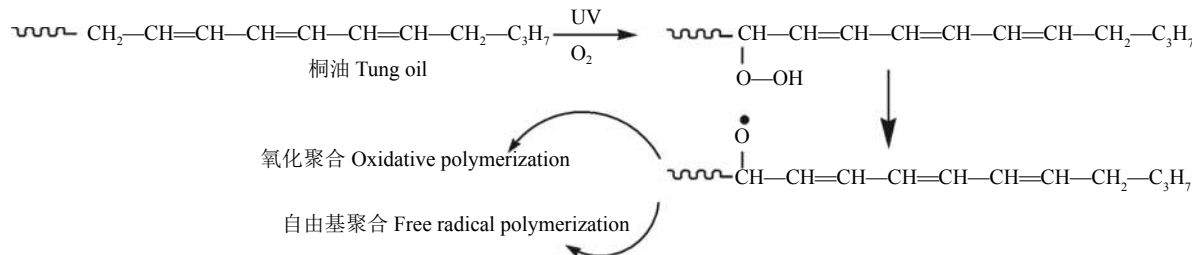


图 7 桐油紫外光聚合机理^[24]

Fig. 7 UV curing mechanism of Tung oil^[24]

化聚合反应,但对桐油的自由基聚合没有明显影响。进一步研究表明,阳离子光引发剂三芳基硫鎓盐对桐油的光固化反应具有最佳引发效果,其最佳用量(w)为5%,当加入质量分数为1%的自由基光引发剂PI-BDK或PI-1173时,阳离子光引发剂和自由基光引发剂发生协同作用,可以进一步促进桐油的光固化。在最优条件下制备的桐油光固化膜的性能与热固化膜相当,且具有更好的耐溶剂性。对比桐油的传统固化途径,自由基光引发剂和阳离子光引发剂的协同作用为其在光固化材料中的直接应用提供了新思路。

2.2.2 桐油 Diels-Alder 改性 桐油的共轭双键不仅可以参与光固化,还是良好的改性位点。众多亲双烯体(酸酐、苯酐、丙烯酸酯、松香、马来酰亚胺和苯乙烯等)极易和桐油脂肪酸中共轭双键发生 Diels-Alder 反应^[25],不同结构的亲双烯体生成不同结构的 Diels-Alder 反应产物(D-A 产物),从而构建出多种多样的桐油基紫外光固化材料。

Huang 等^[26]用碳酸亚乙酯(EC)分别与哌嗪和异佛尔酮二胺合成2种前驱体(PCD和ICD),如图8所示;2种前驱体分别与桐油和马来酸酐的D-A产物(图9)酯化,再与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)酯化封端,得到2种非异氰酸酯型聚氨酯紫外光固化树脂(图10);最后,加入光引发剂PI-

1173和活性稀释剂1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯紫外光固化,着重研究了光固化动力学和光固化膜的热力学性能。结果表明,2种配方体系光固化双键转化率均超过80%,且热稳定性好,可用于耐高温基材的紫外光涂料。Huang 等^[27]还利用桐油和马来酸酐D-A产物桐马酸酐(MAT)中的酸酐结构,和丙烯酸羟乙酯(HEA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)醇解生成半预聚物后再与GMA开环合成4种桐油基多官低聚物;加入光引发剂PI-1173和活性稀释剂1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯紫外光固化,结果研究表明,紫外光固化速率和双键含量有关,PETAGMA-MAT体系双键含量多时,固化速度更快,所有的固化体系耐热性优异,可用做耐高温紫外光涂料。

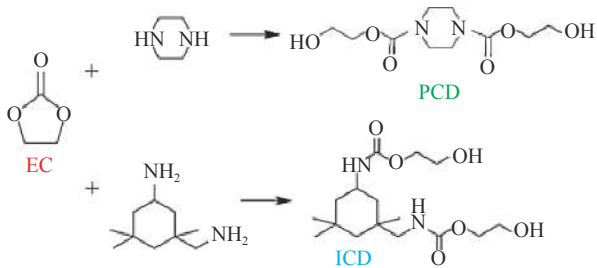


图 8 PCD 和 ICD 的合成路线和化学结构^[26]
Fig. 8 Synthesis routes and theoretical structures of PCD and ICD^[26]

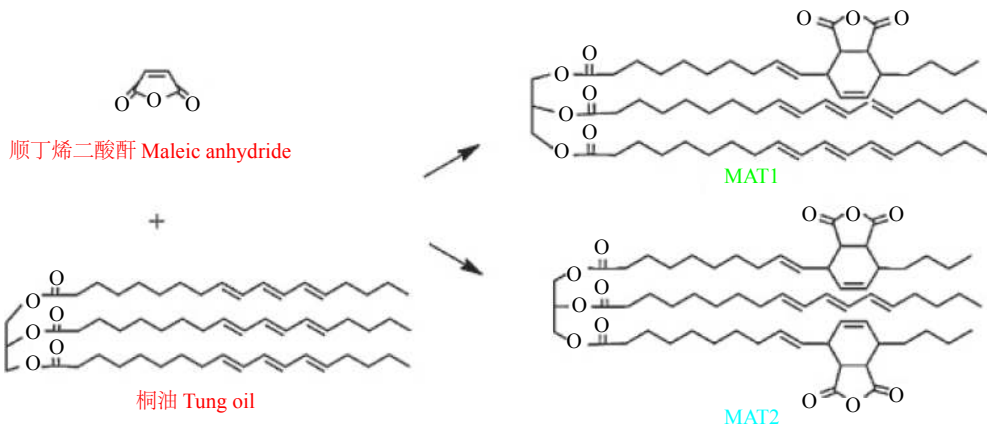


图 9 MAT1 和 MAT2 的合成路线和理论结构^[26]
Fig. 9 Synthesis routes and theoretical structures of MAT1 and MAT2^[26]

2.2.3 桐油傅克烷基化改性 桐油共轭双键位于脂肪酸长链内,3条脂肪酸长链的缠绕存在一定的位阻效应。通过酯交换反应可以将桐油甘油三酸酯变为桐油基单酸酯,提高其反应活性。Zhou 等^[28]将桐油与氢氧化钠的甲醇溶液通过酯交换反应转化为低分子量的桐油酸甲酯,通过硝酸银硅胶柱层析进行分离提纯,与邻苯二酚在阳离子光引发剂催化作用下发生傅克烷基化反应,生成桐油基漆酚类似物

(CAT-ME)。紫外光催化下的傅克烷基化反应,在100 W的紫外光下仅需要8 min就可以获得高达71%产率;进一步探究GAT-ME的光固化活性,结果表明添加了质量分数为15%的CAT-ME聚氨酯丙烯酸酯成膜具有良好的机械性能和热稳定性,凝胶率为99.5%、拉伸强度高达25.07 MPa、断裂伸长率为4.57%,SEM观察到固化膜表面形貌光滑、平整,可以作为光固化原材料用于改善材料的综合性能。

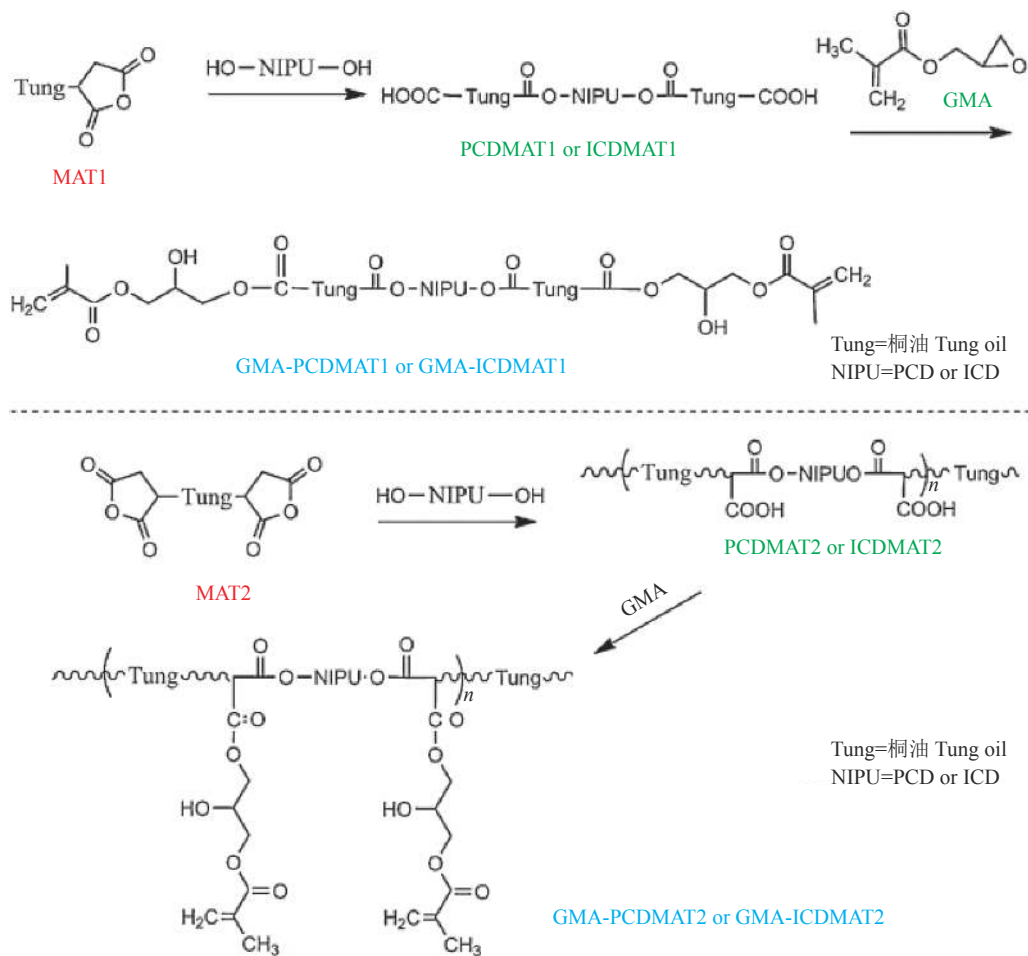


图 10 GMA-PCDMAT 和 GMA-ICDMAT 的合成路线和理论结构^[26]

Fig. 10 Synthetic routes and theoretical structures of GMA-PCDMAT and GMA-ICDMAT^[26]

2.2.4 桐油酯交换改性 Liang 等^[29] 将桐油醇解合成桐油酸甲酯和桐油酸, 然后分别与马来酸酐反应形成 D-A 加合物, 再使用丙烯酸类单体将其酯化得到三官能度 (TOAH) 和四官能度 (TMPG) 的桐油基活性单体, 如图 11 所示。2 种单体以不同的质量比混合, 以 2, 4, 4-三甲基苯甲酰基苯基磷酸酯乙酯 (TPO-L) 为光引发剂固化成涂层。结果表明, 当混合膜中含有 50 TOAH/50 TMPG 时, 固化速度快, 硬度高, 热稳定性好, 耐腐蚀, 固化共聚物的综合性能最佳, 可用于耐高温、耐腐蚀基材的紫外光涂料。Liang 等^[30] 又以桐油酸甲酯和顺丁烯二酸酐为原料, 制备了一种桐油基衍生物——顺丁烯二酸酐 (TMA), 并与环氧氯丙烷反应, 经水解得到环氧化的顺丁烯二酸酐 (ETMA)。用季戊四醇三丙烯酸酯对 ETMA 进行化学改性, 得到环氧化的六官预聚体 (PETMA), 多官能度的桐油基低聚物紫外光固化后交联密度高, 表现出优异的热稳定性、耐酸碱性和耐溶剂型, 可用于紫外光固化涂料。

2.3 蓖麻油

蓖麻油是脂肪酸的三甘油酯, 存在于蓖麻的种

子里, 其质量分数为 35%~57%。蓖麻是世界十大油料作物之一, 是重要的工业原料, 也是目前唯一可以替代石油的可再生绿色油品资源, 被称为可再生“石油”, 因此美国将蓖麻油列为八大战略物资之一。全球年需蓖麻子 1 000 万 t 以上、蓖麻油年产量超过 100 万 t, 我国年需蓖麻子约 80 万 t、每年消费蓖麻油约为 9 万 t, 可见, 我国的蓖麻油制品在国际上的占比不高, 尚不足 10%。蓖麻油结构如图 12 所示, 每个甘油三酯中含有约 2.7 个羟基和 3 个不饱和双键, 蓖麻油羟基质量分数为 4.94%、羟值 [w(KOH)] 为 163 mg/g, 蓖麻油活泼的羟基结构使其可直接作为多元醇应用于聚氨酯合成而无需额外改性^[31], 但由于其羟基含量相对较少, 制备得到的聚氨酯交联密度小、性能较差, 限制了其应用。常见的改性方法大多是通过甘油三酯和不饱和双键中的天然反应位点进行结构修饰, 引入更多的羟基。

2.3.1 蓖麻油环氧化改性 Liang 等^[32] 用过氧甲酸制备环氧蓖麻油 (ECO), 然后以 ECO 和商业化环氧大豆油 (ESO) 作为研究对象、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 作为固化剂, 通过光照阳离子光引发剂

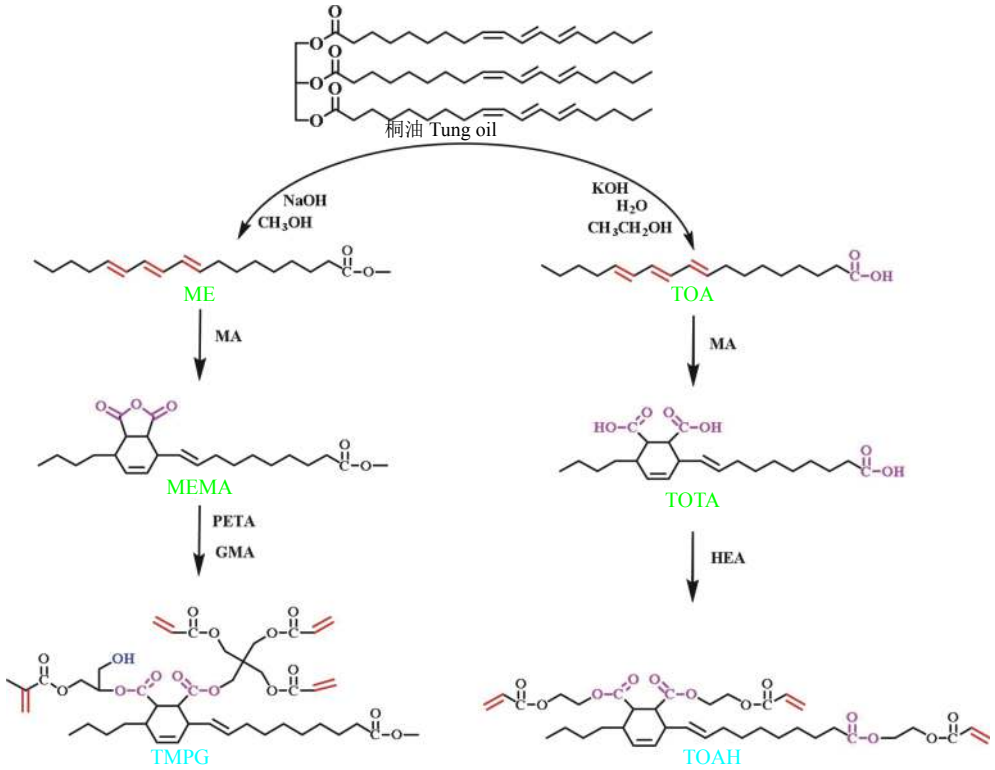


图 11 三官能度 (TOAH) 和四官能度 (TMPG) 的桐油基活性单体的合成路线^[29]

Fig. 11 The synthesis routes of Tung oil based active monomers with trifunctionality (TOAH) and tetrafunctionality (TMPG)^[29]

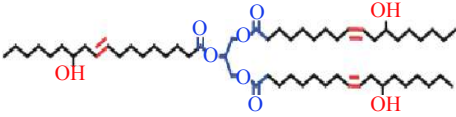


图 12 蓖麻油的结构式
Fig. 12 The structure of castor oil

三芳基硫鎓盐 (TAS) 后产生的超强酸和自由基, 引发双键/环氧植物油体系的聚合反应。研究表明, 环氧植物油与 GMA 可以紫外光固化成膜, 固化膜为均相互穿聚合物网络 (IPN) 结构, 涂层均一透明, 没有微观相分离 (图 13)。将 KH560 添加到该体系中进行改性, 引发环氧基的开环共聚反应和甲氧基的溶胶-凝胶反应, 从而形成有机-无机杂化涂层。在该体系中 TAS 可引发碳碳双键、环氧基和甲氧基 3 种基团的光交联反应, 且具有协同聚合效应。TAS 为 GMA 和 ECO 的环氧基提供了强质子酸, 使环氧基自交联形成涂层。在 TAS 的作用下, GMA 碳碳双键部分的线性交联为整个交联网络提供了灵活的线性分子链。ECO 低聚物中环氧基的密度非常低, GMA 不仅为 ECO 光聚合提供了活性环氧基和碳碳双键, 而且还促进 ECO 低聚物的交联, 显示了将环氧蓖麻油直接应用于紫外光固化体系的巨大潜力。

2.3.2 蓖麻油聚氨酯丙烯酸化改性 蓖麻油中活泼羟基的存在, 使其可以作为多元醇直接参与聚氨

酯材料的合成, 构建性能可调的蓖麻油基聚氨酯应用体系。胡云^[33]以蓖麻油为原料, 通过与异佛尔酮二异氰酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯反应, 制备高官能度的蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯预聚物; 将预聚物与活性稀释剂 HEMA、光引发剂 PI-1173 按照一定比例进行混合, 制备不同稀释剂含量的紫外光固化树脂。研究表明, 固化膜的拉伸强度从 10.16 MPa 增加至 18.13 MPa, 性能可调的蓖麻油基聚氨酯丙烯酸酯预聚物可应用于不同要求的材料。Li 等^[34]以蓖麻油、异佛尔酮二异氰酸酯、丙烯酸羟乙酯和丙烯酸异冰片酯 (IBOA) 为原料, 采用一锅法合成了蓖麻油基聚氨酯丙烯酸树脂 (COPUA)。将 COPUA 与质量分数为 5% 的光引发剂 PI-1173 混合均匀、紫外光固化成膜。研究表明, 纯 COPUA 固化膜具有良好的热稳定性、存储模量 (25 °C 时为 421 MPa) 和拉伸强度 (9.87 MPa) 以及较高的玻璃化转变温度 (60.3 °C)。相较于聚氨酯传统合成工艺, 采用光固化领域常用活性稀释剂 IBOA 替代有机溶剂 (丙酮、丁酮或甲苯等), 一是降低了反应体系的黏度, 避免凝胶的危险; 二是省去了后处理环节, 易于产业化, 原料利用率接近 100%; 三是溶剂可以参与后续紫外光固化, 提高固化制品性能。为蓖麻油基聚氨酯紫外光固化体系的产业化提供了一种绿色友好的合成方案。

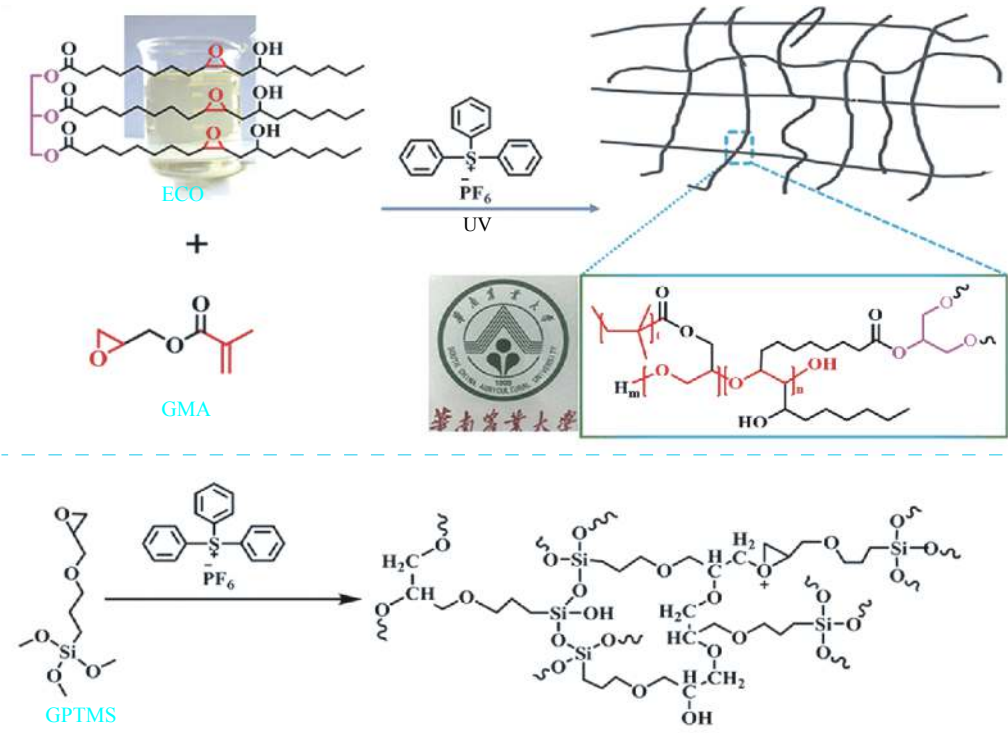


图 13 蓖麻油基固化膜的反应路线及理论结构^[32]

Fig. 13 Reaction route and theoretical structure of castor oil-based curing film^[32]

2.3.3 蓖麻油多羟基化改性 由于蓖麻油羟基官能团含量相对较低, 制备得到的材料应用受到限制, 需要针对酯基和双键的天然活性位点引入更多的羟基, 制备高官能度紫外光树脂, 提高材料性能。Chen 等^[35] 以蓖麻油和巯基乙醇为原料, 通过光点击反应实现了蓖麻油的快速高效侧链官能化, 获得官能度约为 6 的蓖麻油基多元醇 (COME), 然后与异氰酸酯、丙烯酸羟丙酯和扩链剂 PEG-200 合成蓖麻油基紫外光树脂 COME-PUA (图 14), 并以蓖麻油作为多元醇采用相同工艺合成蓖麻油基紫外光树脂 CO-PUA。研究表明, COME-PUA 相较于 CO-PUA 具有更好的热稳定性、耐溶剂性和铅笔硬

度, 同时具有更快的光固化速率。胡云^[33] 用季戊四醇 (PER) 醇解蓖麻油生成四官能度蓖麻油单酸酯, 再与丙烯酰氯 (AC) 生成四官能度蓖麻油基活性稀释剂 COPERAA; 并与石油基活性稀释剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 对比, 研究了 2 种活性稀释剂对 AESO 黏度、体积收缩以及最终固化制品性能的影响。研究表明, COPERAA 稀释剂的体积收缩率、附着力以及对 AESO 的相容性和稀释能力均优于石油基稀释剂 TMPTA。蓖麻油基活性稀释剂 COPERAA 可以有效地提高植物油基紫外光固化材料中生物基含量, 减少石油基产品的用量。

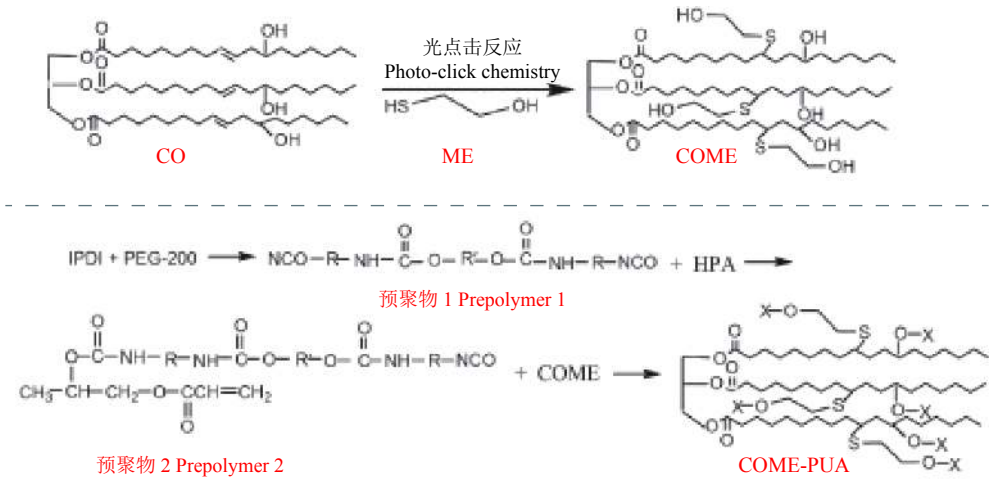


图 14 COME-PUA 的合成和理论结构^[35]

Fig. 14 Synthesis and theoretical structure of COME-PUA^[35]

2.4 亚麻油

亚麻油是一种干性油，含有 15%~22% 的油酸、10%~16% 的亚油酸和 40%~50% 的亚麻酸，是一种含共轭双键的低度不饱和干性植物油，结构如图 15 所示。亚麻油目前在醇酸树脂、水性树脂及增塑剂等

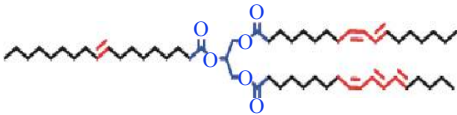


图 15 亚麻油的结构式
Fig. 15 The structure of linseed oil

领域得到广泛应用^[36-37]。亚麻油常见的改性大多围绕天然活性位点不饱和双键和酯基进行结构修饰。Su 等^[38]以亚麻油和丙烯酸为原料、三氟化硼乙醚为酰化反应的催化剂，一步法合成亚麻油基丙烯酸酯预聚物 (ALO)，并将 ALO、聚氨酯丙烯酸酯树脂 (PUA-2665)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 和光引发剂 PI-1173 混合均匀，制备光固化膜，接枝率最高可达 43.88%。通过探究不同 ALO/TMPTA 配比

对制备所得固化膜性能的影响，发现 TMPTA 含量的增加可以增强固化膜体系的凝胶率、交联密度、力学性能、热稳定性和涂层性能，获得更高的拉伸强度 (13.62 MPa)、玻璃化转变温度 (78.89 °C) 和耐抗性

2.5 其他植物油

等。Su 等^[39]探究了一步丙烯酰化在棕榈油、橄榄油、花生油、菜籽油、玉米油、芥花油和葡萄籽油中的改性，制备了一系列植物油基丙烯酸酯预聚物，用于紫外光固化木器涂料。Hubmann 等^[40]用紫外光固化环氧亚麻油替代干性亚麻油应用于木器涂料领域，研究了添加亚麻籽脂肪酸甲酯 (ELOME) 在阳离子紫外光固化下环氧化亚麻油 (ELO) 的固化速率和性能，结果表明阳离子紫外光固化仅需要几分钟，固化后的机械性能与亚麻油自然固化性能相当，并且具有更高的水解稳定性。

植物油一般是脂肪酸甘油三酸酯结构，但是也存在一些比较特殊的结构，比如从松树中获得的松香^[41-42]、腰果壳液中提取的腰果酚^[43-45]，两者含有的环状结构赋予刚性强、耐腐蚀和绝缘等优点广泛应用于紫外光固化领域。Lu 等^[46]以马来海松酸钠和烯丙基氯为原料，通过微波辐射和相转移催化反应合成了一种含有 3 个烯丙基的马来海松酸三烯丙酯，产率高达 93.2%；将马来海松酸三烯丙酯紫外光固化得到三维交联聚合物，松香结构的引入提高了固化材料的附着力和机械性能，尤其对强度和延展性的改善效果显著，显示出马来海松酸三烯丙酯聚合物在耐磨防腐的涂料应用中具有很大的潜力。Li 等^[47]以腰果酚为原料，制备了一种具有磷腈核和 6 个腰果酚臂的阻燃型紫外光固化多官腰果酚基丙烯酸酯低聚物 (AEHCPP) (图 16)。

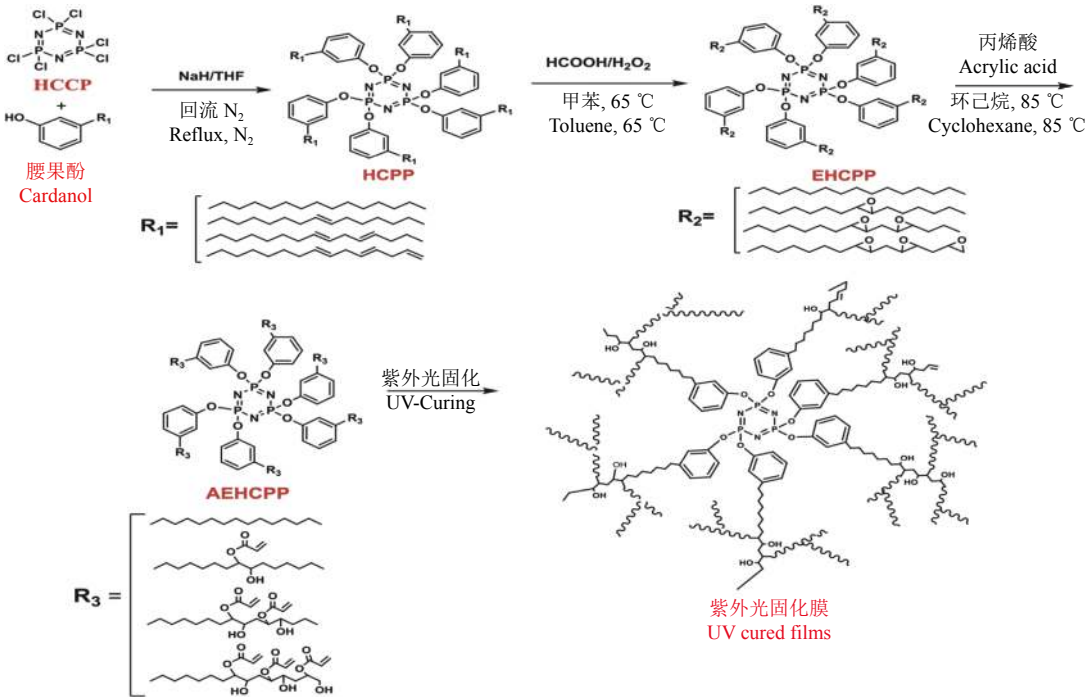


图 16 多官腰果酚基丙烯酸酯低聚物 (AEHCPP) 的合成路线及紫外光固化反应^[47]
Fig. 16 Synthesis route of AEHCPP and UV-curing reaction^[47]

核磁共振分析得出, 只有 79.3% 的不饱和双键环氧化, 酯化过程的反应选择性仅为 68.7%。AEHCPP 与不同稀释剂组成紫外光固化配方, 通过 Photo-DSC 研究其光聚合动力学, 并通过 DSC 和 DMA 分析交联涂层的热性能, 结果表明, 所有固化膜的玻璃化转变温度均高于室温 (>30 °C), 通过 TGA 计算出的所有固化膜极限氧指数 (LOI) 均超过 24, 具有出色的阻燃性能。这是因为将磷和氮原子引入聚合物结构中, 从而获得绿色阻燃的生物聚合物, 在阻燃光固化材料应用领域具有较大潜力。

3 结论与展望

目前国内植物油基紫外光固化材料研究及应用取得一些显著的进展, 但其固有的一些缺陷阻碍了进一步发展。首先, 植物油受树种、产地、季节及加工提取工艺等因素影响, 造成不同产品批次成分差异, 进而导致材料性能不稳定; 其次, 目前植物油基紫外光固化材料整体成本较高, 在光固化材料传统应用领域如木器漆行业没有价格优势, 且受限于其结构性能局限, 在高附加值应用领域范围较窄, 因而限制了其进一步应用。

随着国家“双碳”目标制订及相应的政策实施, 研究者们针对各植物油结构特点, 利用光化学反应和点击反应等新型绿色化学手段开展与其相应的结构设计和改造, 以期进一步实现其制备工艺优化和光固化性能提升, 植物油基紫外光固化材料的开发和应用将迎来前所未有的历史机遇和挑战。可以预见, 随着研究的不断深入, 利用植物油资源替代化石资源制备新型光固化材料有着广阔的发展空间。

参考文献:

[1] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[2] 李鹏, 马松琪, 焦纬洲, 等. 植物油基紫外光固化涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2016(5): 81-87.
[3] 吴琼, 胡云, 张金帅, 等. 植物油基光固化树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(1): 188-195.
[4] 金养智. 光固化材料性能及应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
[5] SHARMIN E, ZAFAR F, AKRAM D, et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 76: 215-229.
[6] ZHANG C, GARRISON T F, MADBOULY S A, et al. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 91-143.
[7] CHU Z, FENG Y, XIE B, et al. Bio-based polyfunctional reactive diluent derived from tung oil by thiol-ene click reaction for high bio-content UV-LED curable

coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 160: 113117.
[8] LIANG B, LI R, ZHANG C, et al. Synthesis and characterization of a novel tri-functional bio-based methacrylate prepolymer from castor oil and its application in UV-curable coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 135: 170-178.
[9] FENG Y, MAN L, HU Y, et al. One-pot synthesis of polyurethane-imides with tailored performance from castor and tung oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 62-69.
[10] 陈赛艳, 卢蓉, 周末, 等. 环氧大豆油的合成工艺[J]. 包装工程, 2018, 39(23): 100-104.
[11] 王贵海, 张金翠, 刘群, 等. $AlCl_3$ 改性阳离子交换树脂催化合成环氧大豆油[J]. 吉林化工学院学报, 2015, 32(8): 56-59.
[12] 汪多仁. 环氧大豆油的开发与应用[J]. *化学工业*, 2010, 28(5): 35-41.
[13] 蒲吉运, 杨小俊, 白航, 等. 四丁基溴化铵催化合成环氧大豆油[J]. *中国油脂*, 2018, 43(3): 110-112.
[14] 赵梦婷. UV 固化大豆油基水性聚氨酯丙烯酸酯的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2019.
[15] 张秀云, 邓建国, 黄奕刚, 等. UV 固化环氧大豆油丙烯酸酯的合成研究[J]. *中国油脂*, 2011, 36(1): 45-49.
[16] WANG C, YANG L, NI B, et al. Thermal and mechanical properties of cast polyurethane resin based on soybean oil[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1122-1127.
[17] 赵成山, 杨丽庭, 傅利玉, 等. 二乙醇胺开环环氧大豆油制备大豆多元醇及其性能表征[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4): 34-38.
[18] 丁照洋. 大豆油基多元醇及其 UV 树脂的制备研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2017.
[19] 薛丽丹, 王肖璟, 郑睿, 等. 环氧大豆油增塑剂的应用及其研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(2): 129-132.
[20] FENG Y, LIANG H, YANG Z, et al. A solvent-free and scalable method to prepare soybean-oil-based polyols by thiol-ene photo-click reaction and biobased polyurethanes therefrom[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 7365-7373.
[21] HE M, JIANG S, XU R, et al. Facile functionalization of soybean oil by thiol-ene photo-click reaction for the synthesis of polyfunctional acrylate[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(4): 868-871.
[22] MAN L, HU Y, FENG Y, et al. Facile synthesis of a novel bio-based methacrylate monomer derived from tung oil and its application for solvent-free thermosetting coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 133: 348-356.
[23] 李翠华. 桐油改性光固化涂料的制备与性能[D]. 天津: 河北工业大学, 2018.
[24] HUANG J, YUAN T, YE X, et al. Study on the UV curing behavior of tung oil: mechanism, curing activity and film-forming property[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 112: 61-69.
[25] 易绣光, 方小牛. 桐油参与的 Diels-Alder 反应及其应

- 用研究进展[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2014, 35(6): 25-32.
- [26] HUANG Y, PANG L, WANG H, et al. Synthesis and properties of UV-curable tung oil based resins via modification of Diels-Alder reaction, nonisocyanate polyurethane and acrylates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 654-661.
- [27] HUANG Y, YE G, YANG J. Synthesis and properties of UV-curable acrylate functionalized tung oil based resins via Diels-Alder reaction[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 78: 28-34.
- [28] ZHOU C, HU Y, YANG Z, et al. Facile synthesis and characterization of urushiol analogues from tung oil via ultraviolet photocatalysis[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 120: 240-251.
- [29] LIANG B, KUANG S, HUANG J, et al. Synthesis and characterization of novel renewable tung oil-based UV-curable active monomers and bio-based copolymers[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 116-124.
- [30] LIANG B, ZHAO J, LI G, et al. Facile synthesis and characterization of novel multi-functional bio-based acrylate prepolymers derived from tung oil and its application in UV-curable coatings[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 138: 11585.
- [31] 胡隆. 蓖麻油改性 UV 固化水性聚氨酯木器涂料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
- [32] LIANG B, CHEN J, GUO X, et al. Bio-based organic-inorganic hybrid UV-curable hydrophobic coating prepared from epoxidized vegetable oils[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 163: 113331.
- [33] 胡云. 基于蓖麻油和腰果酚的 UV 固化树脂制备及性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [34] LI P, CHU Z, CHEN Y, et al. One-pot and solvent-free synthesis of castor oil-based polyurethane acrylate oligomers for UV-curable coatings applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106398.
- [35] CHEN G, GUAN X, XU R, et al. Synthesis and characterization of UV-curable castor oil-based polyfunctional polyurethane acrylate via photo-click chemistry and isocyanate polyurethane reaction[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 93: 11-16.
- [36] 陈洁, 龚文君, 季永新. 丙烯酸酯改性水性醇酸树脂的制备及表征[J]. *应用化工*, 2021, 50(6): 1507-1511.
- [37] 于国玲, 赵万赛, 王学克. 国内水性醇酸树脂涂料改性的研究进展[J]. *弹性体*, 2021, 31(2): 66-69.
- [38] SU Y, ZHANG S, CHEN Y, et al. One-step synthesis of novel renewable multi-functional linseed oil-based acrylate prepolymers and its application in UV-curable coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105820.
- [39] SU Y, LIN H, ZHANG S, et al. One-step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1165.
- [40] HUBMANN M, VON GUNTEN K, ALESSI D S, et al. Epoxidized linseed lipids as a durable and fast-curing alternative to drying oils[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106406.
- [41] 张通. 桐油改性松香树脂的合成及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [42] 王挺, 谢晖, 黄莉, 等. 松香基 UV 固化超支化聚酯丙烯酸酯的合成[J]. *热固性树脂*, 2011, 26(5): 16-20.
- [43] 陈健, 吴国民, 霍淑平, 等. 腰果酚光固化材料的研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(6): 1-10.
- [44] 陈健, 吴国民, 霍淑平, 等. 烯丙基酯型腰果酚光固化单体的合成与性能研究[J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(5): 34-42.
- [45] SU Y, ZHANG S, ZHOU X, et al. A novel multi-functional bio-based reactive diluent derived from cardanol for high bio-content UV-curable coatings application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105880.
- [46] LU Y, ZHAO Z, BI L, et al. Synthesis of a multifunctional hard monomer from rosin: The relationship of allyl structure in maleopimarate and UV-curing property[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 1399.
- [47] LI J, SUN J, XIE Y, et al. A novel star-shaped, cardanol-based bio-prepolymer: synthesis, UV curing characteristics and properties of cured films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 158: 124-135.



杨卓鸿, 博士, 三级教授, 博士生导师, 华南农业大学材料与能源学院副院长, 入选湖北省新世纪人才工程, 兼任广东省材料学会常务理事、广东省本科高校材料类专业教学指导委员会委员。主要从事生物基材料转化及应用研究, 对植物油、壳聚糖、纤维素、木质素等天然生物基材料进行化学改性, 并开展其在新型农业材料、光固化材料及新能源材料等领域的应用研究。主持国家自然科学基金、人事部留学归国基金、广东省产学研项目、广东省自然科学基金、粤港合作项目、广州市重大科技攻关项目、香港理工大学合作基金等项目 30 余项。已发表论文 70 余篇, 其中 SCI、EI 收录论文 60 余篇, 申请国内外专利 40 余件。曾荣获 2004 年湖北省科技进步一等奖、2020 年度中国产学研合作创新成果奖优秀奖、2020 年粤港澳大湾区高价值专利培育布局大赛优秀奖、2021 年广东省专利优秀奖。

【责任编辑 周志红】